



“Misure di deposizione di PCDD/F, PCB, IPA e metalli pesanti con riferimento all’area di Borgo Valsugana”

“Determinazione di microinquinanti organici nei sedimenti della Palude di Roncegno

(contratto AGENZIA PROVINCIALE PER LA PROTEZIONE DELL’AMBIENTE
PROVINCIA AUTONOMA DI TRENTO con IDPA-CNR, Venezia)

Le attività di ricerca “Misure di deposizione di PCDD/F, PCB, IPA e metalli pesanti con riferimento all’area di Borgo Valsugana” e “Determinazione di microinquinanti organici nei sedimenti della Palude di Roncegno” sono state condotte dal gruppo di ricerca dell’IDPA-CNR Venezia composto dai seguenti ricercatori:

Elenco di ricercatori e tecnici

Cognome nome	Istituto di appartenenza
Gambaro Andrea	Univ. Ca’ Foscari Venezia, IDPA-CNR Venezia
Turetta Clara	IDPA-CNR Venezia
Argiriadis Elena	Univ. Ca’ Foscari Venezia
Vecchiato Marco	IDPA-CNR Venezia
Zambon Stefano	Univ. Ca’ Foscari Venezia
Zampieri Valter	Univ. Ca’ Foscari Venezia



Misure di deposizione di PCDD/F, PCB, IPA e metalli pesanti con riferimento all'area di Borgo Valsugana

1. Attività in campo ed in laboratorio

Nella stazione di campionamento (Borgo Valsugana) sono stati posti due deposimetri *wet&dry* (MTX Italia S.r.l.), uno per la raccolta delle deposizioni organiche (deposizioni secche e umide) e uno per quelle inorganiche (deposizioni secche e umide). La peculiarità dei deposimetri *wet&dry* è quella di possedere due distinti recipienti di raccolta, che possono essere alternativamente chiusi mediante un coperchio basculante, azionato da un motore elettrico. Il movimento del coperchio basculante è governato da un sensore di pioggia. Vengono così utilizzati contenitori di polietilene (diametro di 29.1 cm) per la determinazione dei microinquinanti inorganici e di vetro (diametro di 29.4 cm) per la determinazione dei microinquinanti organici. Il campionamento è stato condotto da maggio 2011 a marzo 2012 con una frequenza di superiore ad un mese.

2.1. Analisi microinquinanti organici

Prima del campionamento i contenitori per la determinazione dei microinquinanti organici veniva decontaminato con ripetuti lavaggi con solventi organici (acetone, diclorometano e *n*-esano) di grado Pesticidi.

Alla fine di ogni periodo di campionamento (circa un mese) il contenitore con le deposizioni *dry* veniva trasferito in laboratorio e sottoposto a n. 3 estrazioni con 150 mL di una miscela di *n*-esano e diclorometano (1:1, v/v) mediante agitazione per rotazione. La stessa procedura veniva adottata per il contenitore delle deposizioni *wet* mentre il suo contenuto (qualora presente) veniva estratto per tre volte tramite imbuto separatore con 50 mL della stessa miscela estraente. Gli estratti così ottenuti dal deposimetro *wet* e dall'acqua in esso contenuta venivano poi uniti.

Allo scopo di verificare l'eventuale contaminazione apportata dalla procedura analitica, i contenitori in vetro, posizionati nella stazione di campionamento per qualche minuto e senza essere utilizzati per il prelievo, venivano sottoposti alla procedura di estrazione e il solvente raccolto costituiva il bianco della metodologia. Nel caso delle deposizioni *wet* è stato valutato anche il contributo dell'imbuto separatore che, dopo essere stato lavato e decontaminato, veniva ulteriormente lavato con solvente (*n*-esano e diclorometano) che, una volta raccolto, veniva concentrato ed analizzato.

I microinquinanti organici analizzati sono stati: policloro-dibenzo-*p*-diossine e furani (PCDD/F), policloronaftaleni (PCN), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB), polibromodifenileteri (PBDE).

La determinazione è stata effettuata mediante gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa con detector ad alta risoluzione (MAT 95) utilizzando il metodo della diluizione isotopica per aggiunta di standard interno.

La quantificazione avviene rapportando l'area del picco dell'analita incognito, all'area del picco dei composti marcati. Sono stati scelti alcuni marcati per ogni classe di composti ed in generale è stato quantificato con lo stesso marcato più di un analita. Questo può portare a possibili errori di quantificazione, dovuti alle diverse sensibilità dello strumento in funzione degli analiti, per cui è stato necessario preparare una soluzione a titolo noto



costituita dagli stessi composti da determinare e dai marcatori che si utilizzeranno con i campioni. Analizzando questa soluzione si è ottenuto, per ogni composto, il fattore di risposta strumentale rispetto al marcatore con cui si è deciso di quantificarlo.

Per ogni campione e bianco è stata ricavata la quantità assoluta di ogni analita. Prima di procedere con il calcolo dei flussi è stato necessario appurare se le quantità assolute ottenute erano significative rispetto al *limit of detection* della procedura, definito per ogni analita come:

$$LOD = B + 3\sigma$$

dove B è il bianco medio e σ è la deviazione standard. I dati al di sotto del LOD sono stati scartati.

La quantità assoluta di ogni analita presente nei campioni di deposizione sia *wet* che *dry* è stata corretta per sottrazione dei rispettivi bianchi.

Per calcolare il flusso medio giornaliero è stato necessario normalizzare la quantità di deposizione al metro quadrato e dividerla per i giorni di esposizione.

2.2 Risultati

I risultati ottenuti sono riportati in Tab. 1a,b,c,d,e.

3.1 Analisi microinquinanti inorganici

Prima del campionamento i contenitori per la determinazione dei microinquinanti inorganici venivano decontaminati con ripetuti lavaggi con soluzioni diluite di acidi grado Suprapuro/Utrapuro.

Tutto il materiale utilizzato (teflon e LDPE) per lo stoccaggio e la preparazione dei campioni per le analisi è stato decontaminato seguendo le procedure in uso presso i laboratori di IDPA. La procedura consiste in lavaggi successivi della durata di 10-15 gg ciascuno con diverse soluzioni di acqua ultrapura e differenti acidi:

- 1- acqua ultrapura e 10% HCl suprapuro;
- 2- acqua ultrapura e 10% HNO₃ suprapuro;
- 3- acqua ultrapura e 5% HNO₃ ultrapuro;
- 4- acqua ultrapura e 2% HNO₃ ultrapuro;
- 5- acqua ultrapura e 0.1-0.5% HNO₃ ultrapuro per la conservazione del contenitore fino al momento del suo utilizzo.

Alla fine di ogni periodo di campionamento (circa un mese) i contenitori con le deposizioni venivano trasferiti in laboratorio e sottoposti ad estrazione con acqua ultrapura (Elga®) acidificata al 2% con HNO₃ (ROMIL® grado UPA) mediante agitazione per rotazione. Allo scopo di verificare l'eventuale contaminazione apportata dalla procedura analitica i contenitori in polietilene, posizionati nella stazione di campionamento per qualche minuto e senza essere utilizzati per il prelievo, venivano lavati ripetutamente con acqua ultrapura (Elga®) che, una volta raccolta, costituiva il bianco della metodologia.

Per la determinazione degli elementi in tracce, effettuata tramite spettrometro di massa a quadrupolo con sistema di ionizzazione al plasma accoppiato induttivamente e dotato di cella di collisione (ICP-CRC-MS, Agilent 7500I), i campioni acquosi sono stati disgregati in forno a microne *ETHOS 1600 Milestone* utilizzando una miscela di acidi. I campioni



sono stati posti all'interno delle "bombe" e addizionati di H₂O ultrapura (Elga[®]), HNO₃, HF, HCl (tutti gli acidi utilizzati sono ROMIL[®] grado UPA).

Per garantire la completa disaggregazione dei campioni si è operato ad elevate condizioni di temperatura e pressione.

La metodologia analitica utilizzata per la digestione delle deposizioni inorganiche recuperate come soluzione acquosa (riferimento al metodo EPA 3015) consiste:

Preparazione del campione e procedura di decontaminazione delle "bombe" per la digestione

- Omogeneizzazione del campione e suddivisione in aliquote da 150 ml in bottiglie LDPE [NALGENE[®]] preventivamente decontaminate (come descritto precedentemente).
- Decontaminazione "bombe" da 100 ml, con vessel in teflon (TFM).
 - Reagenti per decontaminazione*: 10 ml di HNO₃ (ROMIL[®] grado suprapur) + 1 ml di HF (ROMIL[®] grado suprapur).
 - Decontaminazione con microonde in digestore Milestone[®] 1600 mediante il seguente *programma di decontaminazione*:

5' a 250W

5' a 650W

5' a 250W

- Lavaggio delle "bombe" a freddo mediante acqua ultrapura (Elga[®]).

Digestione del campione

- 18 ml di campione.
- Aggiunta reagente: 2ml di HNO₃ (ROMIL[®] grado UPA).
- Digestione campione con microonde in digestore Milestone[®] 1600 mediante il seguente *programma di digestione*:

2' a 350 W

2' a 600 W

4' a 750 W

10' a 200 W

Trasferimento del campione in bottiglie LDPE (NALGENE[®]) da 30 ml, preventivamente decontaminate (come descritto precedentemente), e determinazione del volume mediante pesata.

Tra due processi successivi di digestione si effettua la procedura di decontaminazione delle "bombe".

La determinazione quantitativa è stata effettuata mediante ICP-CRC-MS utilizzando una curva di calibrazione esterna. Per ovviare a eventuali problemi di variazione di sensibilità dello strumento e di stabilità del segnale è stata fatta un'aggiunta on-line di uno standard interno (Rh).

Sono state determinate per via strumentale le concentrazioni nei campioni disagregati dei seguenti elementi: Be, Al, Ti, Mg, Ca, V, Cr, Fe, Co, Mn, Ni, Cu, As, Sr, Zn, Rb, Mo, Ag, Sb, Cd, Ba, La, Ce. Per poter calcolare i flussi è necessario risalire alla quantità assoluta di ogni elemento presente in ogni campione prelevato. Per calcolare il flusso medio giornaliero è necessario normalizzare la quantità di deposizione al metro quadrato, e dividere tale quantità per i giorni di esposizione.

3.2. Risultati

I risultati ottenuti sono riportati in Tab. 2.

“Determinazione di microinquinanti organici nei sedimenti della Palude di Roncegno”

Il campionamento è stato effettuato in un lago della Palude di Roncegno mediante carotatore manuale il giorno 8/3/2012. La “carota” di sedimento (Fig. 1) avente una lunghezza di 24 cm è stata sezionata in n. 8 campioni della lunghezza di circa 3 cm allo scopo di indagare l’evoluzione temporale della contaminazione da microinquinanti organici.



Fig. 1. Carota di sedimento campionata presso lago della Palude di Roncegno

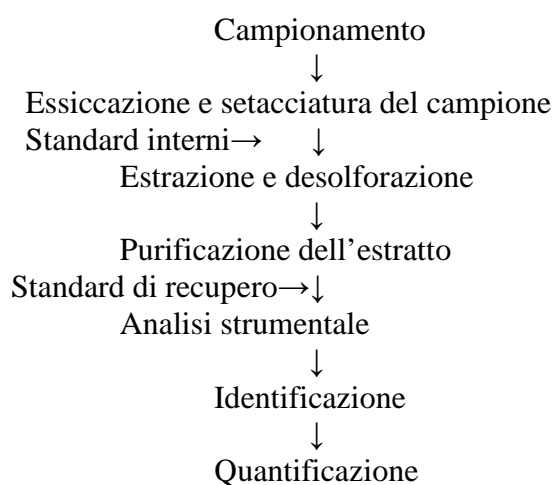


Analisi microinquinanti organici

I microinquinanti organici analizzati sono stati: policlorodibenzodiossine e furani (PCDD/F), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB).

La determinazione è stata effettuata mediante gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa con detector ad alta risoluzione (MAT 95) utilizzando il metodo dello standard interno.

Lo schema delle varie fasi di analisi dei contaminanti organici è il seguente:



Estrazione e desolfurazione

Sono stati pesati 10 (± 0.01) g di sedimento per ogni campione.

L'utilizzo del PLE (Pressurized Liquid Extraction, *FMS, Fluid Management System Inc., Watertown, MA, USA*) prevede l'inserimento del sedimento in una *vessel* di acciaio da 10 ml insieme a solfato di sodio anidro (Na_2SO_4) per eliminare l'eventuale umidità presente, rame metallico precedentemente attivato per la desolfurazione, una miscela di standard interni appositamente preparata per le analisi, terra di diatomee e "sabbia di Ottawa" come supporti ed elementi di riempimento della *vessel*. In questa fase sono stati aggiunti degli standard interni in diverse concentrazioni, necessari per la quantificazione. L'estrazione è stata effettuata mediante una miscela di diclorometano e *n*-esano (1:1, v/v), attraverso tre cicli di circa 15 minuti a 100 °C e 2000 psi. Dopo l'estrazione di ciascun campione e prima di procedere con il successivo, tutto il sistema è stato sottoposto a due cicli di pulizia con toluene e due cicli con la miscela di *n*-esano e diclorometano a 100 °C e 2000 psi, allo scopo di decontaminare lo strumento stesso.

Gli estratti ottenuti sono stati concentrati con un leggero flusso di azoto a 23°C (*Turbovap II[®], Caliper Life Science, Hopkinton, MA, USA*) fino a 0.5 mL.

La procedura utilizzata è un adattamento del metodo EPA 1668B con l'utilizzo di strumenti automatizzati. Il metodo EPA, infatti, si differenzia per l'utilizzo del *Soxhlet* per



l'estrazione del sedimento e per la purificazione ottenuta tramite una colonna preparata manualmente.

Purificazione

Gli estratti dei campioni sono stati purificati utilizzando il sistema automatico *Power-Prep™ (FMS)*, che prevede il passaggio del campione attraverso una colonna monouso in silice neutra (FMS), ed utilizzando come eluenti prima 30 mL di *n*-esano e poi 30 mL di una miscela di *n*-esano e diclorometano (1:1, v/v). Dopo ogni ciclo di purificazione e prima di procedere con il campione successivo, tutto il sistema è stato sottoposto a tre cicli di pulizia. Gli eluati ottenuti sono stati concentrati a 100 µL, addizionati con gli standard di recupero, trasferiti in *vial* da autocampionatore e conservati a 4 °C fino all'analisi strumentale.

Analisi strumentale

La determinazione qualitativa e quantitativa di IPA è stata effettuata mediante gascromatografia in colonna capillare (HP5MS 0.25 mm x 0.25 µm, 60 m, *Agilent Technologies*) con rivelatore a spettrometria di massa, costituito da una sorgente ad impatto elettronico e da un analizzatore a quadrupolo (*High Resolution Gas Chromatography-Low Resolution Mass Spectrometry*).

Lo strumento utilizzato è un gascromatografo *Agilent Technologies* modello 7890, associato a un rivelatore di massa (quadrupolo), *Mass Selective Detector Agilent Technologies* modello 5975C (Palo Alto, CA, USA). L'analisi di PCDD/F e PCB è invece stata condotta mediante un sistema gascromatografico (*Hewlett Packard-Agilent 6890 Series GC System*) accoppiato a spettrometria di massa ad alta risoluzione (MAT 95XP, *ThermoFinnigan*). La determinazione quantitativa è stata effettuata mediante confronto tra l'area del picco dell'analita e l'area di un congenere marcato con ¹³C aggiunto in quantità nota, utilizzando il metodo della diluizione isotopica.

Per tutte le determinazioni è stato effettuato un rigoroso controllo di qualità del dato analitico.

Risultati

I risultati ottenuti sono riportati in Tab. 3 a,b,c e Fig. 2 a,b.

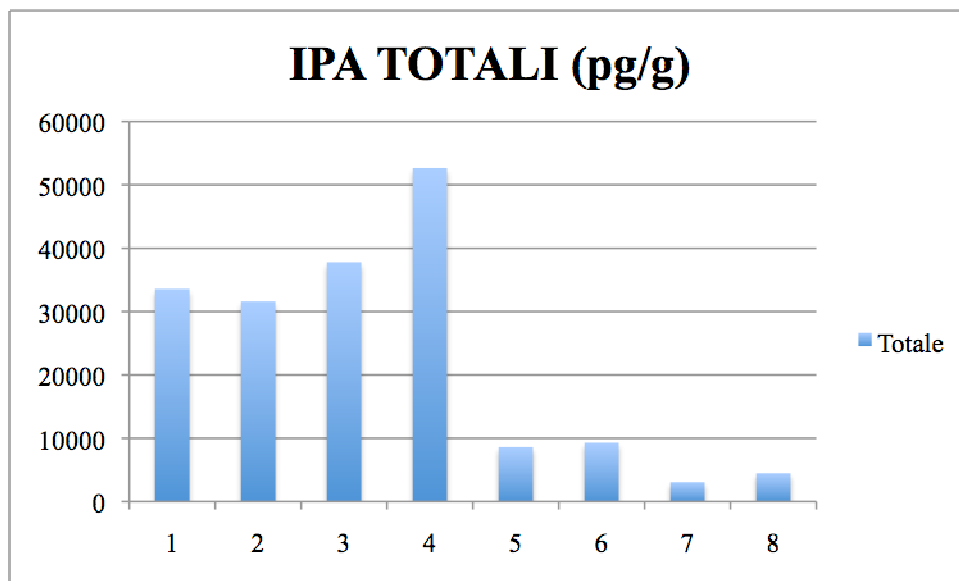


Fig. 2a. Concentrazioni di IPA totali nelle sezioni della carota di sedimento (1 superficiale/./ 8 profonda)

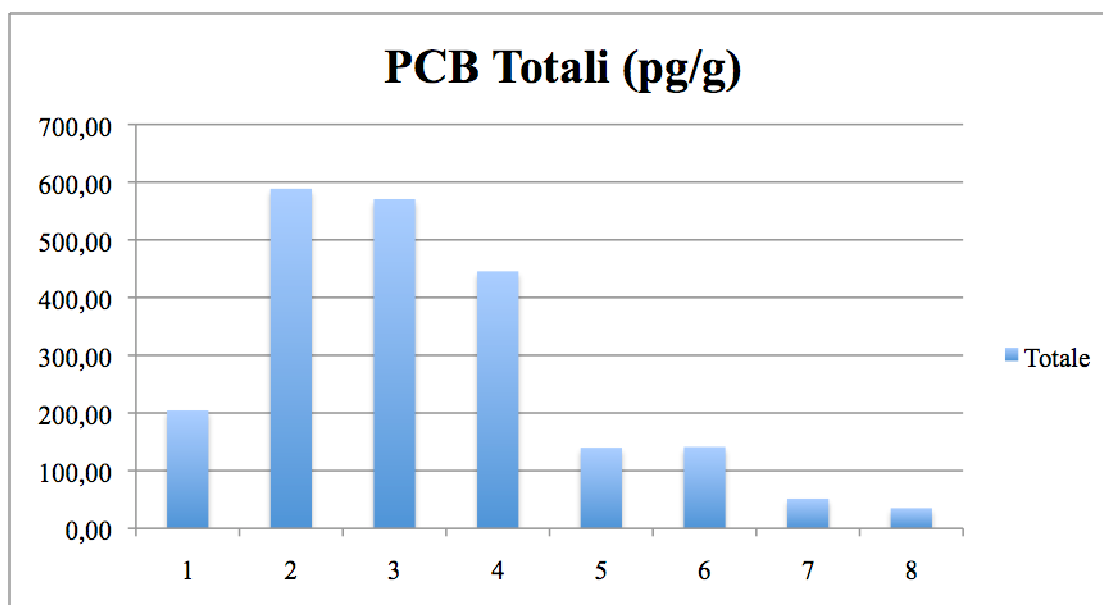


Fig. 2b. Concentrazioni di PCB totali nelle sezioni della carota di sedimento (1 superficiale/./ 8 profonda)